

## WEST

Search Results - Record(s) 1 through 2 of 2 returned.

 1. Document ID: JP 06122580 A

L4: Entry 1 of 2

File: JPAB

May 6, 1994

PUB-NO: JP406122580A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06122580 A

TITLE: HIGH-TEMPERATURE ANTIOXIDIZING CARBONACEOUS MATERIAL

PUBN-DATE: May 6, 1994

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

OGURA, KEN

MORIMOTO, TATSUO

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MITSUBISHI HEAVY IND LTD

APPL-NO: JP03028750

APPL-DATE: February 22, 1991

INT-CL (IPC): C04B 41/90; C04B 41/87

## ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the oxidation resistance of the subject carbonaceous material and the peel resistance of a coating layer by successively forming a carbide layer consisting essentially of SiC, a thin-film layer such as TiC and a thin-film layer such as a platinum group element on the surface of the carbonaceous substrate.

CONSTITUTION: The subject carbonaceous material is obtained by successively forming and growing a carbide layer 2 consisting essentially of SiC, a thin-film layer 3 such as TiC and a thin-film layer 4 such as a platinum group element on the surface of a carbonaceous substrate 1. VC or NbC is used in addition to the TiC in the thin-film layer 3. Ir, Ru or Ru is used as the platinum group element. Thereby, the thermal stress is prevented from concentrating due to the difference in thermal expansion coefficient between the coating layer and the base material. As a result, a hardly peelable interface is obtained. Even if the coating layer of the platinum group element is damaged, the carbonaceous substrate 1 which is the base material is prevented from burning by the antioxidizing function of the SiC.

COPYRIGHT: (C)1994, JPO&amp;Japio

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Sequences	Attachments	Claims	KMC
Draw Desc	Clip Img	Image									

 2. Document ID: JP 06122580 A

L4: Entry 2 of 2

File: DWPI

May 6, 1994

DERWENT-ACC-NO: 1994-186319

DERWENT-WEEK: 199423

COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: High temp. oxidn.-resistive carbon@ material for space shuttle walls - comprises carbonaceous base, carbide layer contg. silicon, then layer of titanium carbide, barium carbide or niobium carbide

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

MITSUBISHI JUKOGYO KK

CODE

MITO

PRIORITY-DATA: 1991JP-0028750 (February 22, 1991)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

JP 06122580 A

PUB-DATE

May 6, 1994

LANGUAGE

PAGES

006

MAIN-IPC

C04B041/90

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

JP 06122580A

APPL-DATE

February 22, 1991

APPL-NO

1991JP-0028750

DESCRIPTOR

INT-CL (IPC): C04B 41/87; C04B 41/90

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06122580A

BASIC-ABSTRACT:

The material comprises a carbonaceous base, carbide layer contg. Si carbide, thin layer of Ti carbide, Ba carbide or Nb carbide and thin layer of 14, Ru or Rh formed on the carbonaceous base.

USE - Used for making heat-resistive walls of space shuttles.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/3

TITLE-TERMS: HIGH TEMPERATURE OXIDATION RESISTOR CARBON@ MATERIAL SPACE SHUTTLE WALL COMPRISE CARBONACEOUS BASE CARBIDE LAYER CONTAIN SILICON LAYER TITANIUM CARBIDE BARIUM CARBIDE NIOBIUM CARBIDE

DERWENT-CLASS: L02

CPI-CODES: L02-E07;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1994-084511

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Sequences	Attachments	Claims	KMPC
Draw Desc	Clip Img	Image									

Generate Collection

Print

Terms	Documents
jp-06122580-\$.did.	2

Display Format:  FULL  Change Format

PAT-NO: JP406122580A  
DOCUMENT-  
IDENTIFIER: JP 06122580 A  
TITLE: HIGH-TEMPERATURE ANTIOXIDIZING CARBONACEOUS  
MATERIAL  
PUBN-DATE: May 6, 1994

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
OGURA, KEN	
MORIMOTO, TATSUO	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUBISHI HEAVY IND N/A LTD	

APPL-NO: JP03028750

APPL-DATE: February 22, 1991

INT-CL (IPC): C04B041/90 , C04B041/87

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the oxidation resistance of the subject carbonaceous material and the peel resistance of a coating layer by successively forming a carbide layer consisting essentially of SiC, a thin-film layer such as TiC and a thin-film layer such as a platinum group element on the surface of the carbonaceous substrate.

CONSTITUTION: The subject carbonaceous material is obtained by successively forming and growing a carbide layer 2 consisting essentially of SiC, a thin-film layer 3 such as TiC and a thin-film layer 4 such as a platinum group element on the surface of a carbonaceous substrate 1. VC or NbC is used in addition to the TiC in the thin-film layer 3. Ir, Ru or Ru is used as the platinum group element. Thereby, the thermal stress is prevented from concentrating due to the difference in thermal expansion coefficient between the coating layer and the base material. As a result, a hardly peelable interface is obtained. Even if the coating layer of the platinum group element is damaged, the carbonaceous substrate 1 which is the base material is prevented from burning by the antioxidizing function of the SiC.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-122580

(43)公開日 平成6年(1994)5月6日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 4 B 41/90  
41/87

識別記号

府内整理番号

C  
S

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号

特願平3-28750

(22)出願日

平成3年(1991)2月22日

(71)出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72)発明者 小椋 謙

横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1 三菱重  
工業株式会社基盤技術研究所内

(72)発明者 森本 立男

横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1 三菱重  
工業株式会社基盤技術研究所内

(74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 高温耐酸化炭素材料

(57)【要約】

【目的】 高温耐酸化炭素材料に関する。

【構成】 炭素質基材の表面に、(a)炭化ケイ素を主  
成分とする炭化物層と、(b)炭化チタン、炭化バナジ  
ウム及び炭化ニオブのうちのいずれかの薄膜層と、  
(c)Ir, Ru及びRhのうちのいずれかの薄膜層を  
順次形成させてなる高温耐酸化炭素材料。

PTO 2003-1275  
S.T.I.C. Translations Branch

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素質基材の表面に、(a)炭化ケイ素を主成分とする炭化物層と、(b)炭化チタン、炭化バナジウム及び炭化ニオブのうちのいずれかの薄膜層と、(c)Ir、Ru及びRhのうちのいずれかの薄膜層を順次形成させてなることを特徴とする高温耐酸化炭素材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は高温耐酸化炭素材料、更に詳しくは高温耐酸化対策が施された断熱用炭素材、炭素繊維、炭素-炭素複合材料等に関し、特に宇宙往還機の耐熱構造の外、ガスタービン、ジェットエンジン等用高温部材に有利に適用できる高温耐酸化炭素材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】黒鉛あるいは炭素繊維強化炭素複合材料(以下、C/C複合材と略称する)の高温耐酸化被覆として既に実用化されているのは炭化ケイ素(SiC)によるもので、代表的な例を図2によって説明する。図2中、1は炭素質基材、2はSiCで、このSiCは炭素質基材1の表面を炭化物に改質するか、あるいはその上に化学的、物理的蒸着法によって形成される。図2中、5は二酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)の層でSiCに発生する亀裂を封止する目的で塗付等の方法により形成される。このSiC並びにSiO<sub>2</sub>層が黒鉛あるいはC/C複合材料の炭素質基材の耐酸化被覆として機能するものである。すなわち、SiO<sub>2</sub>は1200°C以上の高温で溶融すると酸素を透過し難い層として作用する。SiCは自己の酸化によってSiO<sub>2</sub>となる性質を有することから、SiO<sub>2</sub>層との接合性も良好であり、一方、炭素質基材の表面を改質して形成した層であることから基材との接合性も良好である。SiC層の作用としては、この基材(炭素)とSiO<sub>2</sub>層を接合するとともに、基材(炭素)とSiO<sub>2</sub>の直接の接触による炭素の酸化(一酸化炭素の発生)、消耗を防ぐ機能が期待されている。

(以上、参考文献:米国特許4,471,023号明細書など)

【0003】次に、同じく炭素質基材の耐酸化被覆としてイリジウム(Ir)の適用について報告されている。この例を図3によって説明する。図3に示されるように、炭素質基材1の上に化学的、物理的蒸着法、電着などの手法によりIrの薄膜7を直接形成するものである。更には、Irと基材の密着性を上げるために炭化チタン(TiC)、炭化ハフニウム(HfC)などの薄膜6を化学的蒸着法によって基材1の上に形成し、その後Irを被覆した報告例もある。Irは酸化を透過し難く前述のSiO<sub>2</sub>層に相当する層として作用する。TiC、HfC等の炭化物層はIrと反応して、Ir-Ti、Ir-Hfの金属間化合物を形成する。また、これらの炭

化物はIrに比べると(炭素を含むため)炭素質基材との親和性がよいことが期待できる。この2点からTiC、HfCをIr層と基材との密着性向上に利用しようとするものである。(以上、参考文献: J. M. Criscione, R.A. Mercuri, E. P. Schram, A. W. Smith and H. F. Volk, "High Temperature Protective Coatings for Graphite" ML-TDR-64-173 Part II Oct. 1974, J. R. Strife, J. G. Smeggil and W. L. Worrell "Reaction of Iridium with Metal Carbides in the Temperature Range of 1923 to 2400 K", J. Am. Cer. Soc., 73 (4) P 838-45, 1990など)

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】まず、SiO<sub>2</sub>とSiCを耐酸化被覆として使用する方法では、以下の問題点がある。すなわち、SiO<sub>2</sub>とSiCとCが共存する系では、1500°C以上で生成するガスの総蒸気圧が1気圧を超えるため、SiO<sub>2</sub>の被膜内に気泡が発生し、被膜が破壊され耐酸化の機能が損なわれる。(出典: G. H. Schiroky, R.J. Prics, J. E. Sheehan, G. A. Technologies Report GA-A 1869 (1986))従って、SiO<sub>2</sub>とSiCを耐酸化被覆として使用する方法では、安定して使用できる温度の上限が1500°C付近となるため、これを超える温度での長時間の使用は難しい。

【0005】次にIrを耐酸化被覆として使用する方法では、以下の問題点がある。すなわち、Irは炭化物を形成せず、また炭素の固溶限も低いためIrと炭素質基材の界面の接合性は非常に悪い。その上Irの熱膨張率は8~10×10<sup>-6</sup>/°C(1000°C以上)であるのに対し、炭素質基材は一般に熱膨張率が小さく、特にC/C複合材料の場合1~2×10<sup>-6</sup>/°C程度であることから、熱膨張率の差によって昇降温の際、界面に熱応力が発生し、容易に被膜が剥離する。

【0006】また、炭素質基材とIr層との間にTiC、HfCを化学蒸着する従来例においては、Irと炭化物の接合性は界面反応によって獲得できる可能性はある。しかし、TiCの熱膨張率は約8×10<sup>-6</sup>/°C、HfCの熱膨張率は約7×10<sup>-6</sup>/°CとIrと同程度であるため、炭素質基材との熱膨張率差は大きく、更に蒸着によって形成されたTiC、HfCと炭素質基材との界面で反応が活発に起こるとは考えられないことから、この界面が熱応力によって剥離するという課題は依然として残る。

【0007】更に、万一Irの被覆層が剥離その他の損傷を受けた場合、Irを直接炭素質基材に被覆した例では、炭素質基材が直接高温にさらされることとなり、瞬時のうちに焼損し、炭素質基材を使用する機器全体への損害が大きい。また、TiC、HfCの層を介してIrを被覆した例で仮にTiC、HfC層のみが残存したとしても、これらの炭化物表面の酸化によって生じる酸化膜、すなわち酸化チタン、酸化ハフニウムは、SiCに

における  $SiO_2$  の如き酸素を透過し難い性質をもたないため、炭素質基材の酸化を防ぐための役割を果し得ない。

【0008】本発明は上記技術水準に鑑み、従来材料におけるような問題点のない高温耐酸化炭素材料を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は炭素質基材の表面に、(a)炭化ケイ素を主成分とする炭化物層と、(b)炭化チタン、炭化バナジウム及び炭化ニオブのうちのいずれかの薄膜層と、(c)Ir, Ru及びRhのうちのいずれかの薄膜層を順次形成させてなることを特徴とする高温耐酸化炭素材料である。

【0010】

【作用】まず、SiCと $SiO_2$ を耐酸化被覆として使用する従来技術において課題となっている1500°C以上で安定して使用できないという点に対して、本発明では炭素質基材表面に形成されたSiCを主成分とする炭化物層の上にIr, Ru及びRhのような白金族元素を被覆するという手段によって解決を図っている。SiCは酸化されない限り2600°C付近まで安定であり、白金族元素によって被覆された状態であるため1500°C以上の温度でも使用可能となる。

【0011】次に、Irを直接炭素質基材の上に被覆する従来技術において課題となっているIr被覆層との界面の接合性が不充分で剥離し易いという点に対し、本発明ではSiCを主成分とする炭化物層の上にTiC, VC, NbC等の炭化物の薄膜を形成し、しかる後、Ir, Ru及びRhのような白金族元素を被覆する方法により解決を図っている。これら金属炭化物の薄膜は予備的な加熱処理か、または最初の使用時の加熱の効果で、白金族元素ともSiCとも相互に拡散し、界面の密着性を向上させる役割を担う。

【0012】更に、Irと炭素質基材との間にTiC, HfCを蒸着により被覆する従来技術と、Irを直接炭素材料に被覆する従来技術との双方にとっての課題であるIrまたはTiC, HfCと炭素質基材との熱膨張率の差に起因する熱応力による剥離に対しては、本発明では以下の手段により解決を図っている。すなわち、Ir, Ru及びRhなどの白金族元素の薄膜はSiCを主成分とする炭化物層と接合されており、SiCの熱膨張率は $5 \sim 6 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ 程度で炭素質基材(特にC/C複合材料)と比べて白金族元素との熱膨張率の差が小さいため、温度変動によって生じる熱応力が小さい。その上、

炭化物層と前記白金族元素の層間には、両者と拡散し易い炭化物を被覆し、加熱により接合性が高められているため、更に剥離し難い。

【0013】SiCを主成分とする炭化物層と炭素質基材の界面形成法については、既に、従来技術としてなる炭素質基材とSiのような炭化物形成元素を反応させ、炭素質基材表面を炭化物化する手法により炭化物層を形成する手段を利用し、炭素と炭化物の存在比率が徐々に変わるようにして熱応力が集中せず剥離し難い界面を得ることも可能である。

【0014】Irを被覆層として用いる従来技術でもう一つの共通の課題であるところのIr層が損傷を受けた後の炭素質基材の急激な焼損に対しては、本発明ではたとえIr, Ru及びRhなどの白金族元素の層が損傷を受けたとしても、中間層となるSiCが、耐酸化性を示すため、炭素質基材の急激な焼損を抑止することができる。

【0015】本発明の高温耐酸化炭素材料の構成を図1によって更に詳述する。図1中、1は炭素質基材、2はSiCを主成分とする炭化物層、3は化学蒸着、物理蒸着、電着などの方法で形成されたTiC, VC又はNbCの厚さ $1 \sim 10 \mu m$ 程度の薄膜、4は同じく化学蒸着、物理蒸着、電着などの方法で形成された厚さ $10 \sim 100 \mu m$ 程度のIr, Ru又はRhなどの薄膜である。

【0016】上記の構成のうち、SiCを主成分とする炭化物層2は炭素質基材1とIr, Ru又はRhなどの白金族元素薄膜4の熱膨張率の差を徐々に変化させる役目を有し、また、該薄膜4が損傷を受けた場合、一時的に炭素質基材1を急激な焼損から保護する役目を有する。次に、TiC, VC又はNbCの炭化物層3は化学蒸着、物理蒸着等による被膜形成時の加熱や、最初に高温で使用した際の加熱の効果によって、TiC, VC又はNbCの炭化物層3、Ir, Ru又はRhなどの白金族元素薄膜4と相互に拡散し、界面の密着性向上の役割を担う。この界面反応を促すため、被膜形成後に加熱処理を施すことも有効である。

【0017】以上の観点から、TiC, VC又はNbCの炭化物の選定基準として、(1)不定比性をもつこと、(2)白金族元素に固溶することの2点を採用している。表1に選定した炭化物の不定比と白金族元素のIrへの固溶限を示す。

【表1】

炭化物名	不 定 比	炭化物形成金属の Irへの固溶限 (at%)
炭化チタン	C/Ti=0.55~0.96	11
炭化バナジウム	C/V=0.58~0.90	16
炭化ニオブ	C/Nb=0.55~1.00	16

T.B.Massaki, Binart Alloy Phase Diagrams, American Society for Materials (1986)より引用。

【0018】Ir, Ru又はRhの白金族元素4は炭素質基材1の高温耐酸化被膜として機能する。これらの白金族元素は高温において金属として安定であり、酸化による消耗もMo, Wなどの他の高融点金属に比べると少ない。特に、白金族元素のうち、Ir, Ru, Rhは融点が2000°C付近かそれ以上であり、1800°C以上の高温での耐酸化被膜として働く。Osは融点は3000°Cを超えるが、Ir, Ru, Rhに比べ酸化による揮発損耗が著しいためこれを除いた。

#### 【0019】

【実施例】以下、本発明の一実施例をあげ更に本発明を詳述する。実施例では、炭素質基材としてC/C複合材料を用い、その表面をSiと反応させてSiCとしたものを基材として採用した。更に、その上にスパッタリング法によってTiC等の炭化物の薄膜を形成し、しかる後Ir等の白金族元素の塩化物を用いた熱CVD法で被膜を形成した。

【0020】比較として、従来技術に相当する以下の3種の供試材を使用した。すなわち、上記の表面をSiC\*

\*とした基材上にSiの有機化合物を塗付後加熱処理によりSiO<sub>2</sub>被膜としたもの、炭素質基材上にIrを直接化学蒸着したもの、更に炭素質基材上にHfCをスパッタリング後、Irを化学蒸着したものの3種である。

【0021】以上の供試材について耐酸化性と熱応力による被膜の剥離性を次の方法によって比較検討した。すなわち、耐酸化性については1800°Cに加熱した大気雰囲気炉中で連続して120分加熱後取り出し、重量変化を調べた。熱応力に対してはAr雰囲気中で室温と1800°Cとの熱サイクルを10回繰り返し剥離の有無を目視並びに切断面の観察により調べた。

【0022】次に、Ir等の被覆層に損傷が生じた後の炭素質基材への影響を調べるため、本発明になる供試材の全てとIrを被覆した2種の比較材について、Irの融点を超える2500°Cで1分間酸素アセチレン炎に暴露した。

【0023】表2に試験結果を示す。

#### 【表2】

	No	被覆層の構成 (( ) 内は目標厚さ (μm))	加熱後の 酸化減肉 (μm)	熱サイクル 試験後の 剥離状況	酸素アセチレン炎 暴露後の表面状況
本 發 明 材	1	Ir(50) / TiC(5) / SiC(100)	1.9	剝離なし	Ir層溶損、 SiC層減肉
	2	Ir(50) / VC(5) / SiC(100)	2.3	同上	同上
	3	Ir(50) / NbC(5) / SiC(100)	2.3	同上	同上
	4	Ru(50) / TiC(5) / SiC(100)	8.6	同上	同上
	5	Ru(50) / VC(5) / SiC(100)	8.8	同上	同上
	6	Ru(50) / NbC(5) / SiC(100)	9.0	同上	同上
	7	Rh(50) / TiC(5) / SiC(100)	3.5	同上	同上
	8	Rh(50) / VC(5) / SiC(100)	4.0	同上	同上
	9	Rh(50) / NbC(5) / SiC(100)	3.3	同上	同上
比較 材	10	SiO <sub>2</sub> (10) / SiC(100)	基材殆ど焼損	剝離	基材焼損
	11	Ir(50) / SiC(100)	2.7	剝離	基材焼損
	12	Ir(50) / HfC(50)	2.1	剝離	基材焼損

表2から明らかなように、SiCとSiO<sub>2</sub>で被覆した試験片は大気中加熱試験によりC/C複合材料の基材が焼損した。これに対しIrを被覆した比較材と本発明品は最外層の被覆層がやや酸化減肉したものの基材は損傷を受けていない。

【0024】次に熱サイクル試験で、Irを被覆した比較材は全て剥離が認められたのに対し本発明品には剥離が認められなかった。更に2500°C火炎暴露で、Irを被覆した比較材は炭素質基材がかなり焼損したのに対し、本発明品では炭素の焼損量は少なかった。

#### 【0025】

【発明の効果】本発明になる耐酸化被覆によれば、従来技術であるSiCとSiO<sub>2</sub>による耐酸化被覆では耐酸化の機能が損なわれる1500°C以上においても優れた耐酸化性を示すことが可能である。

\* 【0026】また、炭素質基材の耐酸化被覆にとって、大きな技術課題である被覆層と母材の熱膨張率の差による熱応力の集中を抑えたため、被覆層の耐剥離性も改善される。

30 【0027】更に、SiCを主成分とする炭化物層と、白金族元素の被覆層を組み合わせたことから、仮に白金族元素の被覆層が何らかの原因で損傷を受けてもSiCの耐酸化機能により母材である炭素材料の急激な焼損が防止できる。

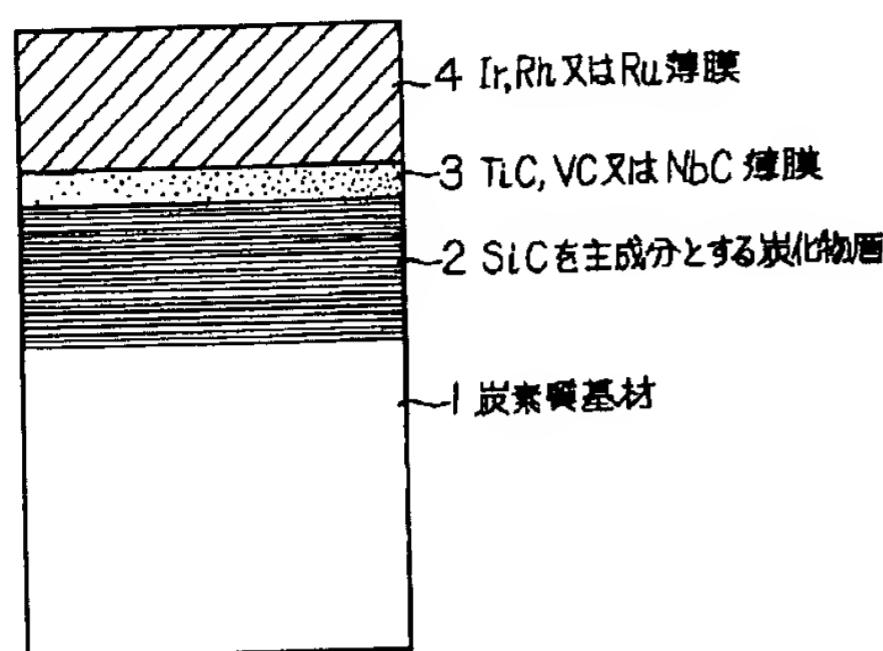
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の高温耐酸化炭素材料の説明図

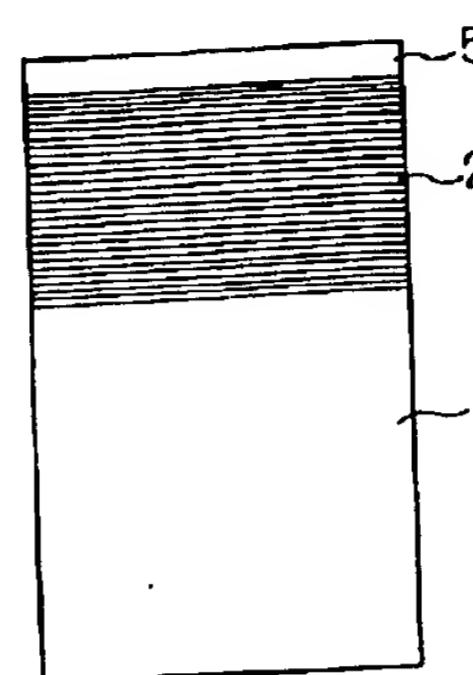
【図2】従来技術のSiO<sub>2</sub>とSiCによる耐酸化炭素材料の説明図

【図3】従来技術のIrによる耐酸化炭素材料の説明図

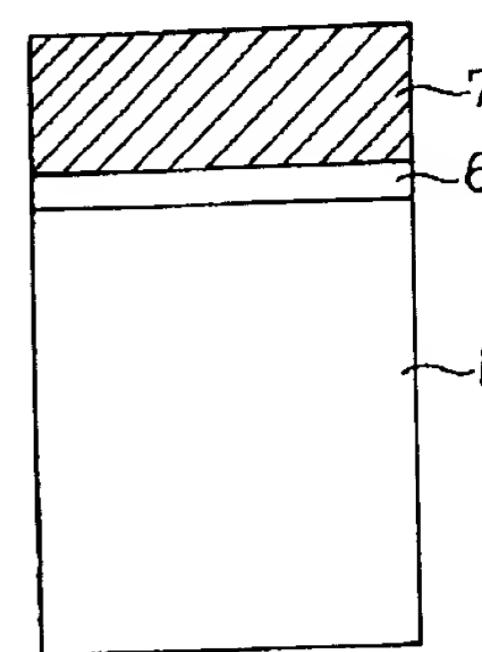
【図1】



【図2】



【図3】



**MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):**

(19)【発行国】  
日本国特許庁 (JP)

**(19)[ISSUINGCOUNTRY]**  
Japan Patent Office (JP)

(12)【公報種別】  
公開特許公報 (A)

Laid-open (Kokai) patent application number  
(A)

(11)【公開番号】  
特開平6-122580

**(11)[UNEXAMINEDPATENTNUMBER]**  
Unexamined-Japanese-Patent No. 6-122580

(43)【公開日】  
平成6年(1994)5月6日

**(43)[DATEOFFIRSTPUBLICATION]**  
Heisei 6 (1994) May 6

(54)【発明の名称】  
高温耐酸化炭素材料

**(54)[TITLE]**  
The material of a high temperature acid-proof  
carbonizing raw material

(51)【国際特許分類第5版】  
C04B 41/90 C  
41/87 S

**(51)[IPC]**  
C04B41/90 C  
41/87 S

【審査請求】 未請求

**[EXAMINATIONREQUEST]** UNREQUESTED

【請求項の数】 1

**[NUMBEROFCLAIMS]** 1

【全頁数】 6

**[NUMBEROFPAGES]** 6

(21)【出願番号】  
特願平3-28750

**(21)[APPLICATIONNUMBER]**  
Japanese Patent Application No. 3-28750

(22)【出願日】  
平成3年(1991)2月22  
日

**(22)[DATEOFFILING]**  
Heisei 3 (1991) February 22

(71)【出願人】

**(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]**

【識別番号】  
000006208

**[IDCODE]**  
000006208

【氏名又は名称】  
三菱重工業株式会社

Mitsubishi-Heavy-Industries business K.K.

【住所又は居所】  
東京都千代田区丸の内二丁目 5  
番 1 号

**[ADDRESS]**

(72) 【発明者】

**(72)[INVENTOR]**

【氏名】 小椋 謙

Ogura Ken

【住所又は居所】  
横浜市金沢区幸浦一丁目 8 番地  
1 三菱重工業株式会社基盤技術研究所内

**[ADDRESS]**

(72) 【発明者】

**(72)[INVENTOR]**

【氏名】 森本 立男

Morimoto Tatsuo

【住所又は居所】  
横浜市金沢区幸浦一丁目 8 番地  
1 三菱重工業株式会社基盤技術研究所内

**[ADDRESS]**

(74) 【代理人】

**(74)[PATENTAGENT]**

【弁理士】

**[PATENTATTORNEY]**

【氏名又は名称】  
内田 明 (外 2 名)

Uchida Akira (et al.)

(57) 【要約】

**(57)[SUMMARY]**

【目的】

高温耐酸化炭素材料に関する。

**[OBJECT]**

It is concerned with high temperature anti-oxidation carbon material.

【構成】

**[SUMMARY OF THE INVENTION]**

炭素質基材の表面に、(a)炭化ケイ素を主成分とする炭化物層と、(b)炭化チタン、炭化バナジウム及び炭化ニオブのうちのいずれかの薄膜層と、(c) Ir, Ru及びRhのうちのいずれかの薄膜層を順次形成させてなる高温耐酸化炭素材料。

On the surface of a carbonaceous base material, (a) The carbonized material layer which has silicon carbide as a main component, (b) titanium carbide, the thin-film layer in any one of vanadium carbide and niobium carbide, (c) The material of the high temperature acid-proof carbonizing raw material formed by forming, in order, the thin-film layer of any one of Ir, Ru, and Rh.

#### 【特許請求の範囲】

#### 【CLAIMS】

#### 【請求項 1】

炭素質基材の表面に、(a)炭化ケイ素を主成分とする炭化物層と、(b)炭化チタン、炭化バナジウム及び炭化ニオブのうちのいずれかの薄膜層と、(c) Ir, Ru及びRhのうちのいずれかの薄膜層を順次形成させてなることを特徴とする高温耐酸化炭素材料。

#### 【CLAIM 1】

On the surface of a carbonaceous base material, the carbonized material layer which has (a) silicon carbide as a main component, (b) a thin-film layer of any one of titanium carbide, vanadium carbide, and niobium carbide, and (c) the thin-film layer of any one of Ir, Ru, and Rh, are formed in order.

High temperature anti-oxidation carbon material characterized by the above-mentioned.

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION】

#### 【0001】

#### 【0001】

#### 【産業上の利用分野】

本発明は高温耐酸化炭素材料、更に詳しくは高温耐酸化対策が施された断熱用炭素材、炭素繊維、炭素-炭素複合材料等に関し、特に宇宙往還機の耐熱構造の外、ガスタービン、ジェットエンジン等用高温部材に有利に適用できる高温耐酸化炭素材料に関する。

#### 【INDUSTRIAL APPLICATION】

This invention relates to high temperature anti-oxidation carbon material.

In more detail, it is related to the carbon material for heat insulation for which the measures were taken against high temperature anti oxidation, carbon fiber, carbon-carbon composite material, etc.

Specifically, it is related to high temperature anti-oxidation carbon material, which can be applied advantageously, of the high temperature member for the outside of a thermal protection system of a space shuttle, a gas-turbine, a jet-engine etc.

【0002】

[0002]

## 【従来の技術】

黒鉛あるいは炭素繊維強化炭素複合材料（以下、C/C複合材と略称する）の高温耐酸化被覆として既に実用化されているのは炭化ケイ素（SiC）によるもので、代表的な例を図2によって説明する。図2中、1は炭素質基材、2はSiCで、このSiCは炭素質基材1の表面を炭化物に改質するか、あるいはその上に化学的、物理的蒸着法によって形成される。図2中、5は二酸化ケイ素（SiO<sub>2</sub>）の層でSiCに発生する亀裂を封止する目的で塗付等の方法により形成される。このSiC並びにSiO<sub>2</sub>層が黒鉛あるいはC/C複合材料の炭素質基材の耐酸化被覆として機能するものである。すなわち、SiO<sub>2</sub>は1200°C以上の高温で溶融すると酸素を透過し難い層として作用する。SiCは自己の酸化によってSiO<sub>2</sub>となる性質を有することから、SiO<sub>2</sub>層との接合性も良好であり、一方、炭素質基材の表面を改質して形成した層であることから基材との接合性も良好である。SiC層の作用としては、この基材（炭素）とSiO<sub>2</sub>層を接合するとともに、基材（炭素）とSiO<sub>2</sub>の直接の接触による炭素の酸化（一酸化炭素の発生）、消耗を防ぐ機能が期待されている。（以上、参考文献：米国特許4,471,023号明細書など）

## [PRIOR ART]

The previous utilization as high temperature anti-oxidation coating of graphite or a carbon-fiber-reinforced carbon composite material (abbreviated C/C composite material for short hereafter) is based on silicon carbide (SiC).

FIG. 2 demonstrates a typical example.

In FIG. 2, 1 is a carbonaceous base material and 2 is SiC.

This SiC modifies the surface of the carbonaceous base material 1 into a carbonized material, or chemical and a physical vapor deposition form on it.

In FIG. 2, 5 is formed by methods such as coating, in order to seal the crack produced in SiC in the layer of silicon dioxide (SiO<sub>2</sub>).

This SiC and SiO<sub>2</sub> layer functions as the anti-oxidation coating of the carbonaceous base material of graphite or a C/C composite material.

That is, if SiO<sub>2</sub> is melted at the high temperature of 1200 or more degrees-Celsius, it will act as a layer which cannot transmit oxygen easily.

Since SiC has the characteristic of becoming SiO<sub>2</sub> by its own oxidation, its bondability with a SiO<sub>2</sub> layer is also favorable.

On the other hand, since it is the layer which modified and formed the surface of a carbonaceous base material, bondability with a base material is also favorable.

As an action of a SiC layer, while joining a SiO<sub>2</sub> layer to this base material (carbon), the function which prevents oxidation (production of carbon monoxide) of the carbon by the direct contact of a base material (carbon) and SiO<sub>2</sub> and exhaustion is anticipated.

(Or more, bibliography: US Patent No. 4,471,023 specification etc.)

## 【0003】

次に、同じく炭素質基材の耐酸化被覆としてイリジウム(Ir)の適用について報告されている。この例を図3によって説明する。図3に示されるように、炭素質基材1の上に化学的、物理的蒸着法、電着などの手法によりIrの薄膜7を直接形成するものである。更には、Irと基材の密着性を上げるために炭化チタン(TiC)、炭化ハフニウム(HfC)などの薄膜6を化学的蒸着法によって基材1の上に形成し、その後Irを被覆した報告例もある。Irは酸化を透過し難く前述のSiO<sub>2</sub>層に相当する層として作用する。TiC、HfC等の炭化物層はIrと反応して、Ir-Ti、Ir-Hfの金属間化合物を形成する。また、これらの炭化物はIrに比べると(炭素を含むため)炭素質基材との親和性がよいことが期待できる。この2点からTiC、HfCをIr層と基材との密着性向上に利用しようとするものである。(以上、参考文献: J. M. Criscione, R.A. Mercuri, E. P. Schram, A. W. Smith and H. F. Volk, "High Temperature Protective Coatings for Graphite" ML-TDR-64-173 Part II Oct. 1974, J. R. Strife, J. G. Smeggil and W. L. Worrell "Reaction of Iridium with Metal Carbides in the Temperature Range of 1923 to 2400 K", J. Am. Cer. Soc., 73 (4) P 838-45, 1990など)

## 【0004】

## [0003]

Next, similarly the application of iridium (Ir) is described as anti-oxidation coating of a carbonaceous base material.

FIG. 3 demonstrates this example.

As FIG. 3 shows, the thin film 7 of Ir is directly formed by procedures such as chemical, physical vapor deposition, and electrodeposition, on the carbonaceous base material 1.

Furthermore, in order to raise adhesion of Ir and a base material, the thin films 6, such as a titanium carbide (TiC) and a hafnium carbide (HfC), are formed on a base material 1 by the chemical vapor deposition, there is also an example described which coated Ir after that.

Ir acts as a layer which corresponds to the above-mentioned SiO<sub>2</sub> layer to which it is hard to transmit oxidation.

The carbonized material layer of TiC and HfC etc. reacts with Ir, the intermetallic compound of Ir-Ti and Ir-Hf is formed.

Moreover, these carbonized materials can anticipate that affinity with a carbonaceous base material will be good compared with Ir (since a carbon is included).

It utilizes TiC and HfC for the adhesion improvement with Ir layer and a base material from these two points.

(Above)

## Bibliography:

J.M. Criscione, R.A. Mercuri, E.P. Schram, A.W. Smith and H.F. Volk, "High Temperature Protective Coatings for Graphite" ML-TDR-64-173 Part II Oct. 1974, J.R. Strife, J.G. Smeggil and W.L. Worrell "Reaction of Iridium with Metal Carbides in the Temperature Range of 1923 to 2400 K", J. Am. Cer. Soc., 73 (4) P 838-45, 1990 etc.

## [0004]

**【発明が解決しようとする課題】**

まず、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{SiC}$  を耐酸化被覆として使用する方法では、以下の問題点がある。すなわち、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{SiC}$  と  $\text{C}$  が共存する系では、1500°C以上で生成するガスの総蒸気圧が1気圧を超えるため、 $\text{SiO}_2$  の被膜内に気泡が発生し、被膜が破壊され耐酸化の機能が損なわれる。{出典：G. H. Schiroky, R.J. Prics, J.E. Sheehan, G. A. Technologies Report GA-A 18696 (1986)} 従って、 $\text{SiO}_2$  と  $\text{SiC}$  を耐酸化被覆として使用する方法では、安定して使用できる温度の上限が1500°C付近となるため、これを超える温度での長時間の使用は難しい。

**【0005】**

次に  $\text{Ir}$  を耐酸化被覆として使用する方法では、以下の問題点がある。すなわち、 $\text{Ir}$  は炭化物を形成せず、また炭素の固溶限も低いため  $\text{Ir}$  と炭素質基材の界面の接合性は非常に悪い。その上  $\text{Ir}$  の熱膨張率は  $8 \sim 10 \times 10^{-6} / \text{°C}$  (1000°C以上) であるのに対し、炭素質基材は一般に熱膨張率が小さく、特に  $\text{C/C}$  複合材料の場合  $1 \sim 2 \times 10^{-6} / \text{°C}$  程度であることから、熱膨張率の差によって昇降温の際、界面に熱応力が発生し、容易に被膜が剥離する。

**[PROBLEM ADDRESSED]**

First, there are the following troubles with the method of using  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiC}$  as anti-oxidation coating.

That is, in  $\text{SiO}_2$  and the group in which  $\text{SiC}$  and  $\text{C}$  coexist, in order that the total steam pressure of the gas produced at 1500 or more degrees-Celsius may exceed one atmospheric pressure, a gas bubble is generated in the film of  $\text{SiO}_2$ , the film is destroyed and the function of anti-oxidation is impaired.

{source: Following G.H.Schiroky, R.J.Prics, J.E.Seehan, and G.A.TechnologiesReportGA-A 18696 (1986)}, since the upper limit of the temperature which can be stably used by the method of using  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiC}$  as anti-oxidation coating becomes near 1500 degrees-Celsius, prolonged use in the temperature exceeding this is difficult.

**[0005]**

Next, there are the following problems with the method of using  $\text{Ir}$  as anti-oxidation coating. That is,  $\text{Ir}$  does not form a carbonized material, and since the carbonaceous solution limit is also low, bondability of the boundary surface of  $\text{Ir}$  and a carbonaceous base material is very bad.

Moreover, a carbonaceous base material generally has a small coefficient of thermal expansion with respect to the coefficients of thermal expansion of  $\text{Ir}$  being  $8-10 \times 10^{-6} / \text{degrees-Celsius}$  (1000 or more degrees-Celsius)

Especially in the case of a  $\text{C/C}$  composite material, since it is  $1-2 \times 10^{-6} / \text{degrees-Celsius}$  level, thermal stress occurs in the boundary surface according to the difference of the coefficient of thermal expansion in the case of a rising and falling temperature, the film exfoliates easily.

## 【0006】

また、炭素質基材と Ir 層との間に TiC, HfC を化学蒸着する従来例においては、Ir と炭化物の接合性は界面反応によって獲得できる可能性はある。

しかし、TiC の熱膨張率は約  $8 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、HfC の熱膨張率は約  $7 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  と Ir と同程度であるため、炭素質基材との熱膨張率差は大きく、更に蒸着によって形成された TiC, HfC と炭素質基材との界面で反応が活発に起こるとは考えられないことから、この界面が熱応力によって剥離するという課題は依然として残る。

## [0006]

Moreover, in the prior art example which carries out the chemical vacuum deposition of TiC and the HfC between a carbonaceous base material and Ir layer, bondability of Ir and a carbonized material may be able to be acquired by the interface reaction.

However, the coefficient of thermal expansion of TiC is approximately  $8 \times 10^{-6} / \text{degrees-Celsius}$ , the coefficient of thermal expansion of HfC is approximately  $7 \times 10^{-6} / \text{degrees-Celsius}$ .

Since it is comparable to Ir, the thermal-expansion rate difference with a carbonaceous base material is large, furthermore, since it is not thought that reaction occurs actively by the boundary surface of TiC, HfC, and the carbonaceous base material which were formed by vapor deposition, the problem that this boundary surface exfoliates by thermal stress still remains.

## 【0007】

更に、万一 Ir の被覆層が剥離その他の損傷を受けた場合、Ir を直接炭素質基材に被覆した例では、炭素質基材が直接高温にさらされることとなり、瞬時のうちに焼損し、炭素質基材を使用する機器全体への損害が大きい。また、TiC, HfC の層を介して Ir を被覆した例で仮に TiC, HfC 層のみが残存したとしても、これらの炭化物表面の酸化によって生じる酸化膜、すなわち酸化チタン、酸化ハフニウムは、SiC における  $\text{SiO}_2$  の如き酸素を透過し難い性質をもたないため、炭素質基材の酸化を防ぐための役割を果し得ない。

## [0007]

Furthermore, if the coating layer of Ir should receive exfoliation other damage, the carbonaceous base material will be exposed to direct high temperature in the example which coated Ir on the direct carbonaceous base material, it burns within an instant, and the damage to the whole apparatus which uses the carbonaceous base material is serious.

Moreover, even if only the TiC and HfC layer remain in the example which coated Ir via the layer of TiC and HfC, since the oxide film produced by oxidation on these surfaces of the carbonized material, i.e., titanium oxide and oxidation hafnium, do not have the characteristic of being unable to transmit oxygen like  $\text{SiO}_2$  in  $\text{SiC}$  easily, the role for preventing oxidation of a carbonaceous base material cannot be played.

## 【0008】

本発明は上記技術水準に鑑み、

## [0008]

This invention, in view of said technology standard, tends to provide the material of a high

従来材料におけるような問題点のない高温耐酸化炭素材料を提供しようとするものである。

【0009】

**【課題を解決するための手段】**  
 本発明は炭素質基材の表面に、  
 (a) 炭化ケイ素を主成分とする炭化物層と、(b) 炭化チタン、炭化バナジウム及び炭化ニオブのうちのいずれかの薄膜層と、(c) Ir, Ru及びRhのうちのいずれかの薄膜層を順次形成させてなることを特徴とする高温耐酸化炭素材料である。

【0010】

**【作用】**

まず、SiCとSiO<sub>2</sub>を耐酸化被覆として使用する従来技術において課題となっている1500°C以上で安定して使用できないという点に対して、本発明では炭素質基材表面に形成されたSiCを主成分とする炭化物層の上にIr, Ru及びRhのような白金族元素を被覆するという手段によって解決を図っている。SiCは酸化されない限り2600°C付近まで安定であり、白金族元素によって被覆された状態であるため1500°C以上の温度でも使用可能となる。

【0011】

次に、Irを直接炭素質基材の上に被覆する従来技術において

temperature acid-proof carbonizing raw material which does not have the problems of conventional material.

[0009]

**[SOLUTION OF THE INVENTION]**

In this invention, a thin-film layer of any one of (a) the carbonized material layer which has silicon carbide as a main component, (b) the thin-film layer of any one of titanium carbide, vanadium carbide, and niobium carbide, and (c) Ir, Ru, and Rh, is formed, in order, on the surface of a carbonaceous base material. It is the material of a high temperature acid-proof carbonizing raw material characterized by the above-mentioned.

[0010]

**[EFFECT]**

First, in the PRIOR ART which uses SiC and SiO<sub>2</sub> as anti-oxidation coating, with respect to the problem that it cannot be used stably at 1500 or more degrees-Celsius, a solution is sought by a means to coat a platinum\_group\_element like Ir, Ru, and Rh on the carbonized material layer which has as a main component SiC formed on the carbonaceous base-material surface in this invention.

SiC is stable to near 2600 degrees-Celsius, unless it oxidizes.

Since it is in the state of having been coated by the platinum\_group\_element, even the temperature of 1500 or more degrees-Celsius can be used.

[0011]

Next, the thin film of the carbonized material of TiC, VC, and NbC etc. is formed on the carbonized material layer which has SiC as a

課題となっている Ir 被覆層との界面の接合性が不充分で剥離し易いという点に対し、本発明では SiC を主成分とする炭化物層の上に TiC, VC, NbC 等の炭化物の薄膜を形成し、かかる後、 Ir, Ru 及び Rh のような白金族元素を被覆する方法により解決を図っている。これら金属炭化物の薄膜は予備的な加熱処理か、または最初の使用時の加熱の効果で、白金族元素とも SiC とも相互に拡散し、界面の密着性を向上させる役割を担う。

#### 【0012】

更に、 Ir と炭素質基材との間に TiC, HfC を蒸着により被覆する従来技術と、 Ir を直接炭素材料に被覆する従来術との双方にとっての課題である Ir または TiC, HfC と炭素質基材との熱膨張率の差に起因する熱応力による剥離に対しては、本発明では以下の手段により解決を図っている。すなわち、 Ir, Ru 及び Rh などの白金族元素の薄膜は SiC を主成分とする炭化物層と接合されており、 SiC の熱膨張率は  $5 \sim 6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  程度で炭素質基材（特に C/C 複合材料）と比べて白金族元素との熱膨張率の差が小さいため、温度変動によつて生じる熱応力が小さい。その上、炭化物層と前記白金族元素の層間には、両者と拡散し易い炭化物を被覆し、加熱により接合性が高められているため、更に剥離し難い。

main component in this invention with respect to the point of bondability of a boundary surface with Ir coating layer which is a subject in the PRIOR ART coated on a direct carbonaceous base material being inadequate, and being easy to exfoliate, after an appropriate time, a solution is sought by the method of coating a platinum\_group\_element like Ir, Ru, and Rh. The thin film of these metal carbides, by preliminary heat processing or the effect of heating at the time of first use, spreads the platinum\_group\_element and SiC mutually. And the role which improves adhesion of a boundary surface is borne.

#### [0012]

Furthermore, with respect to Ir or TiC which is a problem for both the PRIOR ART which coats TiC and HfC by vapor deposition between Ir and a carbonaceous base material, and the prior art which coats Ir to a direct carbon material, and exfoliation by thermal stress resulting from the difference of the coefficient of thermal expansion of HfC and carbonaceous base material, it is as follows.

The solution is sought by the following means in this invention.

That is, the thin film of platinum\_group\_elements, such as Ir, Ru, and Rh, is joined to the carbonized material layer which has SiC as a main component, the coefficient of thermal expansion of SiC has little thermal stress produced by temperature fluctuation at the  $5-6 \times 10^{-6} / \text{degrees-Celsius}$  level since the difference of the coefficient of thermal expansion with the platinum\_group\_element is small compared with the carbonaceous base material (especially C/C composite material).

Moreover to the interlayer of a carbonized material layer and said platinum\_group\_element, the carbonized material which is easy to spread with both is coated, since bondability is raised by the

heating, it is even harder to exfoliate.

### [0013]

SiCを主成分とする炭化物層と炭素質基材の界面形成法については、既に、従来技術となる炭素質基材とSiのような炭化物形成元素を反応させ、炭素質基材表面を炭化物化する手法により炭化物層を形成する手段を利用し、炭素と炭化物の存在比率が徐々に変わるようにして熱応力が集中せず剥離し難い界面を得ることも可能である。

### [0013]

About the boundary-surface forming method of a carbonized material layer and a carbonaceous base material which has SiC as a main component, a carbonized material formation element like the carbonaceous base material and Si as PRIOR ART is made to react previously.

Means to form a carbonized material layer by the approach of carbonized\_material-izing the carbonaceous base-material surface is utilized, as a carbon and carbonized\_material's presence ratio changes gradually, the boundary surface which thermal stress cannot concentrate and exfoliate easily can also be acquired.

### [0014]

Irを被覆層として用いる従来技術でもう一つの共通の課題であるところのIr層が損傷を受けた後の炭素質基材の急激な焼損に対しては、本発明ではたとえIr, Ru及びRhなどの白金族元素の層が損傷を受けたとしても、中間層となるSiCが、耐酸化性を示すため、炭素質基材の急激な焼損を抑止することが期待できる。

### [0014]

With the PRIOR ART using Ir as a coating layer, the Ir layer which is another common problem is as follows with respect to rapid burning of the carbonaceous base material after receiving damage.

Since SiC which serves as intermediate layer will show oxidation resistance even if the layer of platinum\_group\_elements, such as Ir, Ru, and Rh, receive damage in this invention, it is expectable to restrict rapid burning of a carbonaceous base material.

### [0015]

本発明の高温耐酸化炭素材料の構成を図1によって更に詳述する。図1中、1は炭素質基材、2はSiCを主成分とする炭化物層、3は化学蒸着、物理蒸着、電着などの方法で形成されたTiC, VC又はNbCの厚さ1~10μm程度の薄膜、4は同じく化学蒸着、物理蒸着、電着などの方法で形成された厚さ10~100μm程度のIr, R

### [0015]

A structure of the material of a high temperature acid-proof carbonizing raw material of this invention is further explained in full detail by FIG. 1.

One is a carbonaceous base material among FIG. 1.

2 is a carbonized material layer which has SiC as a main component.

3 is the thin film of about 1 to 10 microns of thickness of TiC and VC which were formed by methods, such as a chemical vacuum deposition, a physical vapor deposition, and electrodeposition, or NbC.

u又はRhなどの薄膜である。

4 is thin film, such as Ir, Ru, or Rh of about 10 to 100 microns of thickness, similarly formed by methods such as chemical vacuum deposition, physical vapor deposition, and electrodeposition.

### 【0016】

上記の構成のうち、SiCを主成分とする炭化物層2は炭素質基材1とIr, Ru又はRhなどの白金族元素薄膜4の熱膨張率の差を徐々に変化させる役目を有し、また、該薄膜4が損傷を受けた場合、一時的に炭素質基材1を急激な焼損から保護する役目を有する。次に、TiC, VC又はNbCの炭化物層3は化学蒸着、物理蒸着等による被膜形成時の加熱や、最初に高温で使用した際の加熱の効果によって、TiC, VC又はNbCの炭化物層3、Ir, Ru又はRhなどの白金族元素薄膜4と相互に拡散し、界面の密着性向上の役割を担う。この界面反応を促すため、被膜形成後に加熱処理を施すことも有効である。

### [0016]

The carbonized material layer 2 which has SiC as a main component among said structures has the role to which the difference of the coefficient of thermal expansion of the platinum\_group\_element thin films 4, such as the carbonaceous base material 1, Ir, Ru, or Rh, is changed gradually, moreover, when this thin film 4 receives damage, it has the role which protects the carbonaceous base material 1 from a rapid burning temporarily.

Next, the carbonized material layer 3 of TiC, VC, or NbC spreads mutually with the carbonized material layer 3 of TiC, VC, or NbC, and the platinum\_group\_element thin films 4, such as Ir, Ru, or Rh, according to the effect of the heating at the time of film formation and the heating at the time of using at high temperature initially by the chemical vacuum deposition, a physical vapor deposition, etc., the role of adhesion improvement of a boundary surface is played.

In order to promote this interface reaction, heat-processing after the film formation is also effective.

### 【0017】

以上の観点から、TiC, VC又はNbCの炭化物の選定基準として、(1)不定比性をもつこと、(2)白金属元素に固溶することの2点を採用している。表1に選定した炭化物の不定比と白金属元素のIrへの固溶限を示す。

### [0017]

From the above viewpoint, two points, (1) having non-stoichiometry and (2) solidly dissolving to a platinum group element, are adopted as a basis of selection of the carbonized material of TiC, VC, or NbC.

The solution limit to the unfixed ratio of a carbonized material and Ir of a platinum\_group\_element which were specified in Table 1 is shown.

### 【表1】

### [Table 1]

炭化物名	不 定 比	炭化物形成金属の Irへの固溶限 (at%)
炭化チタン	C/Ti=0.55~0.96	11
炭化バナジウム	C/V=0.58~0.90	16
炭化ニオブ	C/Nb=0.55~1.00	16

T. B. Massaki, Binart Alloy Phase Diagrams, American Society for Materials (1986)より引用。

....+

Row (L to R): carbonized material name, disproportionation, solid solubility limit to Ir of carbonized material formation metal (at%)

Column (top to bottom): carbonized material name, carbonized titanium, carbonized vanadium, carbonized niobium

### 【0018】

Ir, Ru又はRhの白金族元素4は炭素質基材1の高温耐酸化被膜として機能する。これらの白金族元素は高温において金属として安定であり、酸化による消耗もMo, Wなどの他の高融点金属に比べると少ない。特に、白金族元素のうち、Ir, Ru, Rhは融点が2000°C付近かそれ以上であり、1800°C以上の高温での耐酸化被膜として働く。Osは融点は3000°Cを超えるが、Ir, Ru, Rhに比べ酸化による揮発損耗が著しいためこれを除いた。

### [0018]

The platinum\_group\_element 4 of Ir, Ru, or Rh functions as a high temperature anti-oxidation film of the carbonaceous base material 1. These platinum\_group\_elements are stable as metal at high temperature. Exhaustion by oxidation is also small compared with other refractory metals such as Mo and W. Especially the melting point of Ir, Ru, and Rh is near 2000 degrees-Celsius or more among platinum\_group\_elements. It works as an anti-oxidation film at high temperature of 1800 or more degrees-Celsius. In Os, the melting point exceeds 3000 degrees-Celsius. However, since the volatilization consumption by oxidation was remarkable compared with Ir, Ru, and Rh, this was removed.

### 【0019】

### [0019]

#### 【実施例】

以下、本発明の一実施例をあげ

#### [Example]

Hereafter, one Example of this invention is

更に本発明を詳述する。実施例では、炭素質基材としてC/C複合材料を用い、その表面をSiと反応させてSiCとしたものを基材として採用した。更に、その上にスパッタリング法によってTiC等の炭化物の薄膜を形成し、しかる後Ir等の白金族元素の塩化物を用いた熱CVD法で被膜を形成した。

given and this invention is explained further in full detail.

In the Example, the C/C composite material is used as a carbonaceous base material, the surface is made to react with Si, and that which was made to be SiC was adopted as a base material.

Furthermore, the thin film of the carbonized material of TiC etc. is formed on it by the sputtering method, the film was formed by the heat CVD method using the chloride of platinum\_group\_elements, such as Ir, after an appropriate time.

### 【0020】

比較として、従来技術に相当する以下の3種の供試材を使用した。すなわち、上記の表面をSiCとした基材上にSiの有機化合物を塗付後加熱処理によりSiO<sub>2</sub>被膜としたもの、炭素質基材上にIrを直接化学蒸着したもの、更に炭素質基材上にHfCをスパッタリング後、Irを化学蒸着したものの3種である。

### [0020]

As a comparison, three sorts of following materials which correspond to a PRIOR ART were used.

Namely, the three sorts which are the thing which used the organic compound of Si as the SiO<sub>2</sub> film by the coating post-heating process on the base material which set said surface to SiC, that which carried out the direct chemical vacuum deposition of the Ir on the carbonaceous base material, and that which carried out the chemical vacuum deposition of the Ir after sputtering HfC on a carbonaceous base material

### 【0021】

以上の供試材について耐酸化性と熱応力による被膜の剥離性を次の方法によって比較検討した。すなわち、耐酸化性については1800°Cに加熱した大気雰囲気炉中で連続して120分加熱後取り出し、重量変化を調べた。熱応力に対してはAr雰囲気中で室温と1800°Cとの熱サイクルを10回繰り返し剥離の有無を目視並びに切断面の観察により調べた。

### [0021]

Comparison examination of oxidation resistance and removability of the film by thermal stress was carried out by the following method about the above material.

That is, about oxidation resistance, it was removed after 120-minute continuous heating in the atmospheric-condition furnace heated to 1800 degrees-Celsius, and the weight change was investigated.

With respect to thermal stress, the heat cycle of room temperature and 1800 degrees-Celsius was repeated 10 times in Ar atmosphere, and the existence of exfoliation was investigated by visual-observation and observation of a cut surface.

### 【0022】

### [0022]

次に、Ir等の被覆層に損傷が生じた後の炭素質基材への影響を調べるために、本発明になる供試材の全てとIrを被覆した2種の比較材について、Irの融点を超える2500°Cで1分間酸素アセチレン炎に暴露した。

**[0023]**  
表2に試験結果を示す。

**【表2】**

Next, in order to investigate the influence of the carbonaceous base material after damage arises in coating layers, such as Ir, about two sorts of comparison materials which coated all of the material which becomes this invention and the Ir, it was exposed to an oxyacetylene flame for 1 minute at 2500 degree-Celsius, exceeding the melting point of Ir

**[0023]**  
The test result is shown in Table 2.

**[Table 2]**

No	被覆層の構成 (( ) 内は目標厚さ (μm))	加熱後の 酸化減肉 (μm)	熱サイクル 試験後の 剥離状況	酸素アセチレン炎 暴露後の表面状況
本 発 明 材	1 Ir(50) / TiC(5) / SiC(100)	1.9	剥離なし	Ir層溶損、SiC層減肉
	2 Ir(50) / VC(5) / SiC(100)	2.3	同上	同上
	3 Ir(50) / NbC(5) / SiC(100)	2.3	同上	同上
	4 Ru(50) / TiC(5) / SiC(100)	8.6	同上	同上
	5 Ru(50) / VC(5) / SiC(100)	8.8	同上	同上
	6 Ru(50) / NbC(5) / SiC(100)	9.0	同上	同上
	7 Rh(50) / TiC(5) / SiC(100)	3.5	同上	同上
	8 Rh(50) / VC(5) / SiC(100)	4.0	同上	同上
	9 Rh(50) / NbC(5) / SiC(100)	3.3	同上	同上
比較 材	10 SiO <sub>2</sub> (10) / SiC(100)	基材殆ど焼損	剥離	基材焼損
	11 Ir(50) / SiC(100)	2.7	剥離	基材焼損
	12 Ir(50) / HfC(50)	2.1	剥離	基材焼損

Row (L to R): formation of coating layer,  
[target thickness (micrometers) inside ()], oxidation thickness reduction after  
heating (micrometers), exfoliation condition after thermal cycle test, surface

condition after exposure to oxyacetylene flame

Column (top to bottom): invention materials (1-9), comparison materials (10-12)

Column 4: fire damage of most of base materials

Column 5: no exfoliation, same as above, exfoliation, exfoliation, exfoliation

Column 6: Ir layer dissolved loss, SiC layer thickness reduction; same as above; fire damage of base materials; fire damage of base materials; fire damage of base materials

表2から明らかなように、SiCとSiO<sub>2</sub>で被覆した試験片は大気中加熱試験によりC/C複合材料の基材が焼損した。これに対しIrを被覆した比較材と本発明品は最外層の被覆層がやや酸化減肉したものの基材は損傷を受けていない。

#### 【0024】

次に熱サイクル試験で、Irを被覆した比較材は全て剥離が認められたのに対し本発明品には剥離が認められなかった。更に2500°C火炎暴露で、Irを被覆した比較材は炭素質基材がかなり焼損したのに対し、本発明品では炭素の焼損量は少なかった。

#### 【0025】

#### 【発明の効果】

本発明になる耐酸化被覆によれば、従来技術であるSiCとSiO<sub>2</sub>による耐酸化被覆では耐

Clearly, from Table 2, the base material of the C/C composite material burned the test piece coated by SiC and SiO<sub>2</sub> by the heat test in the atmosphere.

On the other hand, although the coating layer of the outermost layer carried out oxidation thinning of the comparison material and these invention goods which coated Ir a little, the base material does not receive damage.

#### [0024]

Next, as for all the comparison materials that coated Ir by the thermal cycling test, with respect to exfoliation being observed, exfoliation was not observed in these invention goods.

Furthermore, as for the comparison material which coated Ir by 2500 degree-Celsius flame exposure, with respect to the carbonaceous base material having burned considerably, the carbonaceous burning amount was small in these invention goods.

#### [0025]

#### [EFFECT OF THE INVENTION]

According to the anti-oxidation coating which becomes this invention, based on the SiC and SiO<sub>2</sub> which are PRIOR ART, at 1500 degree-

酸化の機能が損なわれる 150 °C 以上においても優れた耐酸化性を示すことが可能である。

**[0026]**

また、炭素質基材の耐酸化被覆にとって、大きな技術課題である被覆層と母材の熱膨張率の差による熱応力の集中を抑えたため、被覆層の耐剥離性も改善される。

**[0027]**

更に、SiCを主成分とする炭化物層と、白金族元素の被覆層を組み合わせたことから、仮に白金族元素の被覆層が何らかの原因で損傷を受けても SiC の耐酸化機能により母材である炭素材料の急激な焼損が防止できる。

**【図面の簡単な説明】**

**【図 1】**

本発明の高温耐酸化炭素材料の説明図

**【図 2】**

従来技術の SiO<sub>2</sub> と SiC による耐酸化炭素材料の説明図

**【図 3】**

従来技術の Ir による耐酸化炭素材料の説明図

**【図 1】**

Celsius or more by which the function of anti-oxidation is impaired in anti-oxidation coating, excellent oxidation resistance can be shown.

**[0026]**

Moreover, since concentration of the thermal stress by the difference of the coefficient of thermal expansion of the coating layer and base material, which is a big technical problem for anti-oxidation coating of carbonaceous base material, was restrained, the peeling resistance of the coating layer is also improved.

**[0027]**

Furthermore, from having combined the carbonized material layer which has SiC as a main component, and the coating layer of a platinum\_group\_element, even if the coating layer of a platinum\_group\_element receives damage by a certain cause, a rapid burning of the carbon material which is a base material can be prevented by the anti-oxidation function of SiC.

**[BRIEF EXPLANATION OF DRAWINGS]**

**[FIGURE 1]**

Explanatory drawing of the material of a high temperature acid-proof carbonizing raw material of this invention

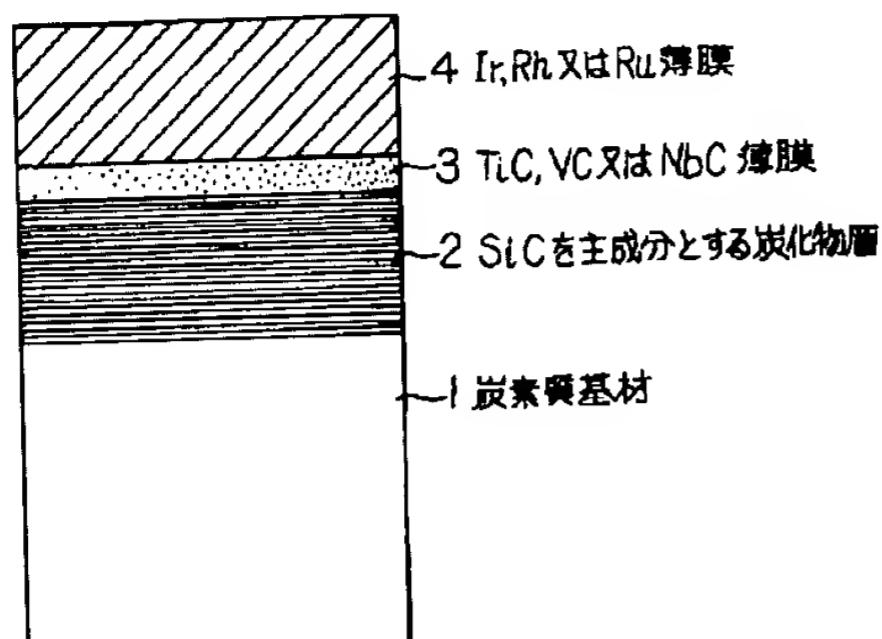
**[FIGURE 2]**

Explanatory drawing of the material of an acid-proof carbonizing raw material by SiO<sub>2</sub> and SiC of a PRIOR ART

**[FIGURE 3]**

Explanatory drawing of the material of an acid-proof carbonizing raw material by Ir of a PRIOR ART

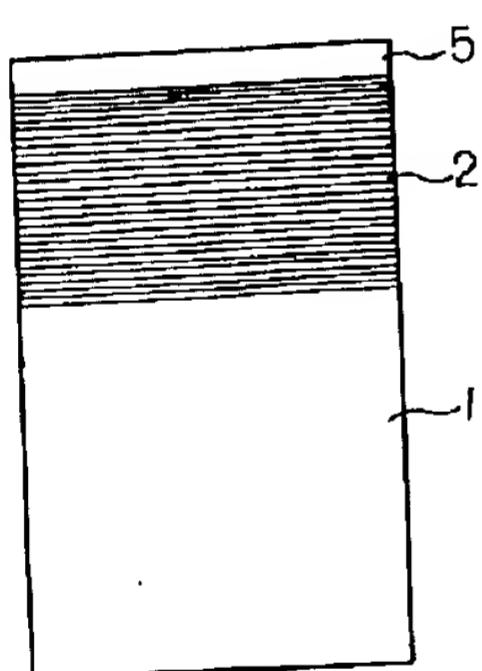
**[FIGURE 1]**



4: Ir, Rh, or Ru membrane  
3: TiC, VC, or NbC  
2: Carbonized material layer that makes SiC a main component  
1: Carbonaceous material base material

【図 2】

[FIGURE 2]

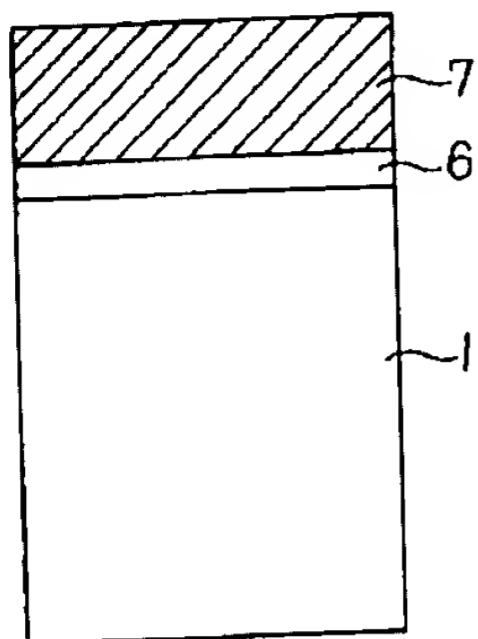


【図 3】

[FIGURE 3]

JP6-122580-A

THOMSON  
★  
DERWENT™



## DERWENT TERMS AND CONDITIONS

*Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.*

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

"WWW.DERWENT.CO.UK" (English)  
"WWW.DERWENT.CO.JP" (Japanese)